

2.2.48. РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ

■ПРИНЦИП

Раманівська спектроскопія — метод коливальної спектроскопії, в якому зразок опромінюється інтенсивним монохроматичним світлом, зазвичай лазером, проте можливі й інші методи опромінення. ▲ Більша частина випромінювання, ▼ яке розсіюється зразком, має ту саму довжину хвилі ▲, що й падаюче світло; цей процес відомий як релеївське розсіювання, або пружне світлорозсіювання. Тільки ▼ дуже мала частина падаючих фотонів (10^{-6} – 10^{-8}) ▲ розсіюється від зразка за довжин хвиль, що зсунені відносно ▼ збуджувальної ▲ довжини хвилі ■; це розсіяне світло відоме як раманівське розсіювання, або непружне світлорозсіювання. Різниця між ▼ збуджувальною ▲ довжиною хвилі ■ й довжинами хвиль раманівського розсіювання відомі як раманівські зсуви й пов'язані з коливаннями молекул зразка. Розсіяне світло з меншою ▼ і більшою енергією називають, відповідно, розсіюванням Стокса й антистоксівським розсіюванням. У традиційному раманівському аналізі частіше ▲ аналізують розсіювання Стокса. Раманівський спектр — це залежність інтенсивності розсіяного раманівського випромінювання або кількості фотонів від раманівського зсуву, зазвичай виражений у хвильових числах (у см^{-1}).

Раманівська й інфрачервона ▼ (ІЧ) ▲ спектроскопії є взаємодоповнювальними. Обидва методи досліджують ▼ основні ▲ молекулярні коливання речовини. Проте ▼ завдяки різним умовам збудження раманівська й ІЧ спектроскопії ▲ мають неоднакову чутливість до різних функціональних груп. Раманівська спектроскопія особливо придатна для досліджень ■ зв'язків, ▼ здатних до поляризації, ▲ і функціональних груп і коливань, які є високосиметричними (наприклад, С–С зв'язки, одинарні або кратні), але вона менш чутлива до полярних зв'язків (наприклад, С=О) і коливань, які є асиметричними. Наприклад, вода, ▼ яка має дуже інтенсивні смуги поглинання в ІЧ-спектрі ▲, виявляє відносно слабке раманівське розсіювання і тому має ▼ менший вплив на раманівський ▲ спектр. Як наслідок, раманівська спектроскопія може бути застосована для водних розчинів.

Основним ускладненням раманівської спектроскопії є флуоресценція випробовуваної речовини (або її домішок), яка може перекривати раманівський сигнал. Флуоресценції можна уникнути вибором збуджувального випромінювання з більшою довжиною хвилі, наприклад у ближньому інфрачервоному діапазоні, ▼ але за рахунок меншої ефективності раманівського розсіювання та більш тривалого часу для аналізу. Крім того, обмеженню впливу флуоресценції може сприяти спеціальне апаратне або програмне забезпечення.

Крім різної геометрії (розсіювання під кутом 90° , зворотне розсіювання під кутом 180°), раманівська спектроскопія охоплює багато методологій, серед яких: трансмісійна раманівська спектроскопія (TPC; TRS), ▲ резонансна раманівська спектроскопія (PP; RR), підсилена раманівська спектроскопія поверхні (ПСП; SERS), підсилена раманівська спектроскопія в точці (ППСТ; TERS), раманівська спектроскопія із зсувом зони сканування (PC33C; SORS), оптично-активна раман-спектроскопія (OAP; ROA), когерентна антистоксівська раманівська спектроскопія (КАРС; CARS), стимульована раманівська спектроскопія (CPC; SRS) і конфокальна раманівська (KP; CF) спектроскопія. Завдяки високій просторовій роздільовальній здатності раманівська спектроскопія також підходить для хімічних методів візуалізації. ■

▼ЗАСТОСУВАННЯ

Раманівська спектроскопія зазвичай використовується для якісного та кількісного аналізу ▲ і може бути застосована для твердих речовин, рідин і газоподібних зразків. Раманівська спектроскопія є швидким й неруйнівним аналітичним методом, який може бути застосований «off-line», «at-line», «on-line» або «in-line», наприклад, у процесно-аналітичних технологіях (ПАТ, РАТ) ▼ (див. загальну статтю Ph.Eur. 5.25. *Process analytical technology*) ▲. Раманівські спектрометри можуть бути ▼ далеко ▲ від місця вимірювання завдяки використанню далекосяжних оптичних волокон ▼ для збору раманівського сигналу.

Раманівська спектроскопія має широке застосування, наприклад:

- ідентифікація матеріалів (наприклад, активних речовин або допоміжних речовин);
- визначення властивостей твердих тіл (наприклад, поліморфних форм і сольватів);
- контроль якості (наприклад, кількісне визначення, однорідність дозованих одиниць) ▲;
- аналітичний контроль процесів (наприклад, моніторинг біологічних і хімічних реакцій, синтезів, процесів кристалізації, грануляції, змішування, висушування, ліофілізації, екструзії, капсулювання та нанесення покриттів);
- ▼ виявлення фальсифікованих лікарських засобів;
- картографування, візуалізація і глибинне профілювання фармацевтичних форм, наприклад розподіл хімічних сполук, виявлення невідомих речовин ▲.

▼ОБЛАДНАННЯ▲

▼ Розрізняють два ▲ типи спектрометрів для запису раманівських спектрів залежно від принципу